

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.08.2004

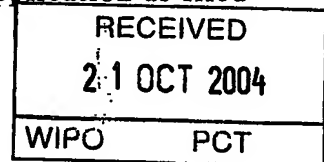
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月 9日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-194321
[ST. 10/C]: [JP 2003-194321]

出 願 人
Applicant(s): 横浜ゴム株式会社

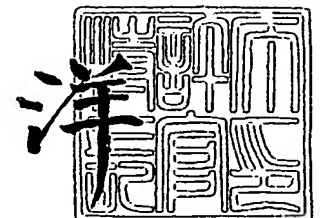


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 1033831

【提出日】 平成15年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 21/00
C08L101/12

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚
製造所内

【氏名】 金成 大輔

【特許出願人】

【識別番号】 000006714

【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099759

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 篤

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100105706

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 浩二

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 209382

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801418

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過酸化物を架橋剤として用いる、天然ゴム (NR)、ポリイソプレンゴム (IR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、ポリブタジエンゴム (BR)、エチレン-プロピレンゴム (EPM)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム (EPDM)、シリコンゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも 1 種のゴム 100 重量部のうち、溶解度パラメータ (Sp 値) が 17.6 ($P a^{1/2}$) 以上で、重量平均分子量が 10^5 以上の極性ポリマーを 5~40 重量部含んでなる、耐ブルーム性に優れたゴム組成物。

【請求項 2】 前記極性ポリマーが共役ジエン単位の含有量が 30 重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴム 100 重量部にエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩 20~120 重量部を配合した組成物である請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関し、更に詳しくは架橋剤の耐ブルーム性の改良されたゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から高硬度のゴムを得る手段として、ゴム中に架橋剤を多量配合することが一般的に用いられる。しかし、架橋剤は一般的に汎用ゴムなどの低極性ゴムに対する溶解性が低いため、多量の架橋剤を配合したゴムを一定期間以上放置すると、架橋剤がゴム表面にブルーム (流出) してしまうという問題があった。

このような問題を解決する方法として、ゴムを硫黄を用いて架橋する場合には

多量の不溶性硫黄を使うことでブルームをある程度抑止することが可能となるが、過酸化物のようなパーオキサイドを用いて架橋するゴムの場合は、前記不溶性硫黄を配合することのような解決法はなかった。

一方、耐熱性が必要とされる用途に用いられるゴム（例えばEPDM）の場合には硫黄架橋よりもパーオキサイド架橋のほうが耐熱性などに優れているので好ましいが、パーオキサイド架橋によって得られるゴムは一般的に硫黄架橋によって得られるゴムに比べてモジュラスなどの物性が低いという問題があった。

【0003】

本発明に関連する先行技術文献としては以下のものがあげられる。

【特許文献1】

特開平6-191805号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、前述の従来技術の問題点を排除して、架橋剤の耐ブルーム性に優れかつ高強度のゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、過酸化物を架橋剤として用いる、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム（EPDM）、シリコンゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴム100重量部のうち、溶解度パラメータ（Sp値）が17.6（Pa^{1/2}）以上で、重量平均分子量が10⁵以上の極性ポリマーを5～40重量部含んでなる、耐ブルーム性に優れたゴム組成物が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、前記課題を解決するために、研究を進めた結果、過酸化物で架橋することができるゴムのうち、NR, IR, SBR, BR, EPM, EPDM

、シリコンゴム及び／又はフッ素ゴムに、溶解度パラメータ（ S_p 値）が 17.6 ($P a^{1/2}$) 以上で重量平均分子量が 10^5 以上、好ましくは $10^5 \sim 10^7$ である極性ポリマーを上記過氧化物架橋性ゴム 100 重量部に対し、5～40 重量部、好ましくは 10～40 重量部配合することによって、前記課題を解決したゴム組成物を得ることに成功した。なお、上記 S_p 値については、例えば日本ゴム協会編「新版ゴム技術の基礎」（1999 年 4 月 30 日発行）の第 101 頁に記載されている。

【0007】

前記極性ポリマーとしては、共役ジエン単位の含有量が 30 重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴム 100 重量部にエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩 20～120 重量部（更に好ましくは 30～100 重量部）を配合するのが好ましい。特に前記極性ポリマーが HNBR（水素化アクリロニトリルゴム）にメタクリル酸亜鉛を配合したゴム組成物（例えば日本ゼオン製の ZSC（商標名））であると従来のパーオキサイド架橋ゴムの欠点である低物性を効果的に解決することができる。

【0008】

本発明において、極性ポリマーの配合量が 5 重量部未満では耐ブルーム性に劣り、40 重量部を超えると他のゴムとの接着性や破断強度などの物性が低下するので好ましくない。また極性ポリマーの分子量が 10^5 未満では、極性ポリマー自身がゴム中に留まることができずにブリードアウトしてしまうおそれがあるので好ましくない。

【0009】

本発明に従ったゴム組成物に配合される前記極性ポリマーの具体例をあげれば以下の通りである（なおカッコ内はその典型的な S_p 値を示す）。ハイスチレン SBR (17.6～17.8)、ポリスチレン (17.6～21.1)、NBR (17.6～21.5)、多硫化ゴム (18.4～19.2)、塩化ゴム (19.2)、アクリルゴム (17.8～18.5)、ウレタンゴム (20.5)、一部のクロロプレングム (～19.2)、ポリメタクリル酸メチル (18.6～19.4) ポリ酢酸ビニル (19.2～19.6)、一部のクロロスルホン化ポリ

エチレン (～20.0)、ポリエチレンテレフタレート (21.9)、エポキシ樹脂 (22.3)、フェノール樹脂 (23.1) また、もともと S_p 値が 17.6 以下のポリマーを変性して極性を高めた変性ポリマーを用いてもよく、その例としては、エポキシ化天然ゴム、エポキシ化 S B S、E-GMA-MA などのエポキシ変性ポリマー、マレイン化 B R、マレイン化 I R、マレイン化 S B S、マレイン化 P E などのマレイン酸変性ポリマー、カルボキシル化 N B R、カルボキシル化 S B R などのカルボキシル変性ポリマーなどがあげられる。

【0010】

本発明において使用する過酸化物としてはゴム組成物の架橋用に使用することができる任意の過酸化物とすることができ、具体的にはまた、水素化 N B R 組成物は、有機過酸化物で架橋されていることが好ましい。有機過酸化物としては、通常のゴムの過酸化物加硫に使用されているものを使用することができる。例えば、ジクミルパーオキサイド、ジー t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。これらの有機過酸化物は、1種または2種以上を使用し、ゴム 100 重量部に対して 0.2～10 重量部、好ましくは 0.2～6 重量部配合することが望ましい。この有機過酸化物の使用量にも特に限定はなく、一般的には 0.2～10 重量部の範囲で使用されるが、本発明のゴム組成物は特に 1.5 重量部以上の多量配合で有効である。

【0011】

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラックなどの補強剤(フィラー)、架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練して組成物とし、架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。本発明によれば、耐ブルーム性の

改良された高硬度、高物性のゴム組成物が得られるので、タイヤ用、特にビードフィラー、リムクッション、ランフラットタイヤのサイド補強ゴム、アンダートレッド、ホース、ベルト、靴底、エンジンマウント、ウェザーストリップ、等速ジョイントブーツ、ブッシュ類などのゴム製品として有用である。かかるゴム製品の製造方法も従前通りとすることができる。

【0012】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0013】

実施例 1～4 及び比較例 1～4

表 I に示す配合において、加硫促進剤、硫黄、有機過酸化物、共架橋剤を除く成分を 1.8 リットルの密閉型ミキサーで 3～5 分間混練し、 $165 \pm 5^{\circ}\text{C}$ に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤、硫黄、有機過酸化物、共架橋剤を 8 インチのオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

得られたゴム組成物（未加硫）についてブルーム試験（目視判定）した。次に、この組成物を $15 \times 15 \times 0.2 \text{ cm}$ の金型中で 160°C で 20 分間プレス加硫して目的とする試験片（ゴムシート）を調製し、加硫物性（JIS K6251 に準拠して老化前及び老化後の 100%モジュラス及び破断伸びを測定）を評価した。結果を表 I に示す。

【0014】

【表1】

原料名	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配合(重量部)								
天然ゴム	60	60	60	60	55	55	50	55
SBR	40	40	40	40	40	40	30	40
BR	—	—	—	—	5	—	—	—
NBR	—	—	—	—	—	5	20	—
HNBR/ZnMA複合体	—	—	—	—	—	—	—	5
ポリアリレンス	—	—	—	—	—	—	—	50
カーボン	50	50	50	50	50	50	40	50
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
油処理硫黄	4	4	—	—	—	—	—	—
不溶性硫黄	—	—	—	—	—	—	—	—
加硫促進剤	2	2	—	—	—	—	—	—
有機過酸化物	—	—	3	3	3	3	3	3
共架橋剤	—	—	1	1	1	1	1	1
ブルーム試験*1								
目視判定	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
混合24時間後	○	○	△	△	◎	◎	◎	◎
混合3日後	△	○	×	×	○	○	○	○
混合2週間後	×	△	×	×	△	△	○	△
混合1ヶ月後								
物性試験								
初期(未老化)	4.0	4.2	3.3	2.9	3.5	4.9	7.5	3.2
100%伸び	MPa							
破断伸び	%	410	430	390	360	410	450	380
熱老化(80℃、1週間)後	MPa	5.3	5.6	3.4	3.1	4.9	7.6	3.3
破断伸び	%	350	350	380	340	400	450	370
伸び変化率		1.33	1.33	1.03	1.07	1.00	1.01	1.03
老化/初期								

*1: ブルーム試験判定基準 ◎: 未加硫ゴム表面に全く配合剤の結晶が認められない
 ○: ルーペで見るとわずかに結晶している程度
 △: 肉眼ではつきり配合剤の結晶が確認できる
 ×: 未加硫ゴム表面が配合剤結晶で真っ白に覆われている

【0015】

表1脚注

天然ゴム	RSS#3
SBR	Nipol 1502 (日本ゼオン)
BR	Nipol BR 1220 (日本ゼオン)
NBR	Nipol DN 401 (日本ゼオン)
HNBR/ZnMA	ZSC 2395 (日本ゼオン)
エポキシ化SBS	エポフレンド A1020 (ダイセル化学)
カーボン	シースト300 (東海カーボン)
亜鉛華	亜鉛華#3 (正同化学)
ステアリン酸	ビーズステアリン酸 (花王)
老化防止剤	ノクラック6C (大内新興化学)
油処理硫黄	油処理イオウ (軽井沢精練所)
不溶性硫黄	クリステックス HSOT20 (アクゾノーベル)
加硫促進剤	ノクセラーNS-P (大内新興化学)
有機過酸化物	パーカドックス14/40 (化薬アクゾ)
共架橋剤	アクリエステルTMP (三菱レーヨン)

【0016】

表Iに示す通り、比較例1は通常の硫黄を用いた例であるが、混合後1ヶ月で真っ白にブルームし、耐熱老化性も悪い。比較例2は不溶性硫黄を用いた例であるが、耐ブルーム性は改善されているが、耐熱老化性は悪い。比較例3は有機過酸化物を用いた例であるが、硫黄加硫より耐ブルーム性は悪くなり、初期物性は低い。比較例4は有機過酸化物を用いた例であるが、硫黄加硫より耐ブルーム性は悪くなり、初期物性は低い。

実施例1は極性ポリマーとしてNBRを用いた例であるが、耐ブルーム性が大幅に改善された。実施例2は極性ポリマーとしてHNBR/ZnMA複合体を用いた例であるが、耐ブルーム性が大幅に改善され、モジュラスが改善された。実施例3はZSCの量を増量した例であるが、さらに耐ブルーム性が改善され、物性が大幅に改善された。実施例4は極性ポリマーとしてESBSを用いた例であるが、これも耐ブルーム性が改良されている。

【0017】

【発明の効果】

以上の通り、 S_p 値が $17.6 \text{ Pa}^{1/2}$ 以上で重量平均分子量が 10^5 以上の極性ポリマーを過酸化物架橋性のゴムに一定量配合することで耐ブルーム性が大幅に向上したパーオキサイド架橋性ゴム組成物が得られる。特に極性ゴムを HNBR にメタクリル酸亜鉛を配合した HNBR / ZnMA 複合体とすることによって、硫黄架橋のものに比べてモジュラスなどの物性が劣るという従来技術の欠点を改良し、耐熱性に優れたゴム組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 架橋剤の耐ブルーム性に優れかつ高硬度のゴム組成物を得る。

【解決手段】 過酸化物を架橋剤として用いる、天然ゴム (NR)、ポリイソブレンゴム (IR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、ポリブタジエンゴム (BR)、エチレン-プロピレンゴム (EPM)、エチレン-プロピレンジエン三元共重合体ゴム (EPDM)、シリコンゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも 1 種のゴム 100 重量部のうち、溶解度パラメータ (Sp 値) が $17.6 (Pa^{1/2})$ 以上で、重量平均分子量が 10^5 以上の極性ポリマーを 5~40 重量部含んでなる、耐ブルーム性に優れたゴム組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 9 4 3 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 7 日
[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号
氏 名 横浜ゴム株式会社